


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation⁴ : C11D 3/39 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 06951 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. November 1987 (19.11.87) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE87/00215 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Mai 1987 (09.05.87) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 15 788.0 (32) Prioritätsdatum: 10. Mai 1986 (10.05.86) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EPP, Roman, A. [DE/DE]; Stuberstrasse 6, D-8000 München 19 (DE). (71)(72) Anmelder und Erfinder: LUDERSCHMIDT, Wolfgang [DE/DE]; Lindenstrasse 10, D-6370 Oberursel (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : JENTSCH, Günther [DE/DE]; Birkenweg 3, D-6054 Rodgau 6 (DE). | | (74) Anwälte: FUCHS, Jürgen, H. usw.; Görtz, Fuchs, Lunderschmidt, Postfach 2626, Sonnenberger Strasse 100, D-6200 Wiesbaden (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (54) Title: WASHING AGENTS (54) Bezeichnung: WASCHMITTEL (57) Abstract <p>Washing agents based on surfactants, builders, per-compounds and N, N, N', N'-tetraacetylene diamine as an acetyl donor, as well as other adjuvants and additives if necessary, whereby the washing agents contain in addition pentaacetyl glucose as a further acetyl donor. Tetraacetylene diamine and pentaacetyl glucose are present preferably in a ratio of 1 : 1. By using the mixture of tetraacetylene diamine and pentaacetyl glucose, the microbicidal action of the washing agents at low temperatures is considerably enhanced. These washing agents can be used with success at low temperatures and display the same "cold-sterilizing effect" as per-acetic acid. Specially suited are washing agents according to the invention which contain 6 to 12 % by weight of a mixture of tetraacetylene diamine and pentaacetyl glucose in a ratio of 1 : 1; 10 to 20 % by weight of one or several per-compounds; 35 to 50 % by weight of surfactants and builders; 6 to 10 % by weight of one or several corrosion inhibitors; 15-22 % by weight of one or several fillers; 1 % by weight of one or several greying inhibitors; 0,2 to 0,6 % by weight of complexing agents; 0,2 to 0,5 % by weight of optical brighteners; 0,5 % by weight of proteolytic enzymes; 0,5 % by weight of perfume and the balance in the form of water as necessary.</p> (57) Zusammenfassung <p>Waschmittel auf Basis von Tensiden, Gerüststoffen, Perverbindungen und N, N, N', N'-Tetraacetylenylendiamin als Acetylondonator sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, wobei die Waschmittel zusätzlich noch Pentaacetylglucose als weiteren Acetylondonator enthalten. Tetraacetylenylendiamin und Pentaacetylglucose liegen vorzugsweise zueinander im Verhältnis von 1 : 1 vor. Durch Verwendung des Gemisches aus Tetraacetylenylendiamin und Pentaacetylglucose wird der mikrobizide Effekt der Waschmittel bei tiefen Temperaturen in hohem Maße gesteigert. Diese Waschmittel gestatten den erfolgreichen Einsatz bei tiefen Temperaturen und weisen im wesentlichen den gleichen "kaltsterilisierenden Effekt" wie Peressigsäure auf. Besonders geeignet sind erfindungsgemäß Waschmittel, die 6 bis 12 Gew.-% eines Gemisches aus Tetraacetylenylendiamin und Pentaacetylglucose im Verhältnis 1 : 1, 10 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Perverbindungen, 35 bis 50 Gew.-% Tenside und Gerüststoffe, 6 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Korrosionsinhibitoren, 15 bis 22 Gew.-% eines oder mehrerer Füllstoffe, 1 Gew.-% eines oder mehrerer Vergrauungsinhibitoren, 0,2 bis 0,6 Gew.-% Komplexbildner, 0,2 bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, 0,5 Gew.-% proteolytische Enzyme, 0,5 Gew.-% Parfüm und gegebenenfalls Wasser als Rest enthalten.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.


| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | GA | Gabun | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | RO | Rumänien |
| BJ | Benin | JP | Japan | SD | Sudan |
| BR | Brasilien | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SN | Senegal |
| CG | Kongo | LI | Liechtenstein | SU | Soviet Union |
| CH | Schweiz | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CM | Kamerun | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| DE | Deutschland, Bundesrepublik | MC | Monaco | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark | MG | Madagaskar | | |
| FI | Finnland | ML | Mali | | |

WaschmittelTechnisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft Waschmittel auf Basis von Tensiden, Gerüststoffen, Perverbindungen und N, N, N', N'-Tetraacetylethylendiamin als Acetyl-donator sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, die insbesondere das Waschen und Bleichen von Wäsche bei tiefen Temperaturen erlauben.

Stand der Technik

Die Bedeutung von Persauerstoffbleichmitteln, wie z. B. von Natriumperborat oder Natriumcarbonat, in Waschmitteln für das Bleichen von Geweben ist seit langem bekannt. Bekannt ist auch, daß zur Erzielung dieser bleichenden Wirkung der Perverbindungen gewöhnlich Temperaturen von über 60 ° C erforderlich sind. Andererseits ist es jedoch ebenfalls bekannt, daß es nicht möglich ist, die in zunehmendem Maße Verwendung findenden Gewebe aus synthetischen Fasern zur Reinigung hohen Temperaturen zu unterwerfen, ohne diese Gewebe zu schädigen.



Daher wurden in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen unternommen, um Bleichsysteme bereitzustellen, die bei tieferen Waschttemperaturen, d.h. Temperaturen zwischen Raumtemperatur und ca. 60° C, wirksam sind, ihre optimale Bleichwirkung entfalten und so eine wirksame Reinigung auch bei tieferen Temperaturen gestatten.

So wurde vorgeschlagen, die Perverbindungen (bzw. Persalze) in Gegenwart eines Persäurepräcursors zu verwenden, um die Temperaturschwelle herabzusetzen. Diese Persäurepräcursoren stellen Aktivatoren für die Perverbindungen dar. Sie bilden in der Waschlösung zusammen mit den Perverbindungen eine Persäure, die den für den Bleicheffekt verantwortlichen Sauerstoff liefert.

Geeignete Aktivatoren sind N-Acylverbindungen oder O-Acylverbindungen, insbesondere N-Acetylverbindungen oder O-Acetylverbindungen. Die N-Acyl- und O-Acylverbindungen (d. h. Acyldonatoren) reagieren mit den Perverbindungen, d. h. den Sauerstoffdonatoren unter der Bildung von Percarbonsäuren. N-Acetylverbindungen und O-Acetylverbindungen ergeben dabei Peressigsäure, deren starke mikrobizide Wirksamkeit bekannt ist und die breite Anwendung zur chemischen Sterilisation findet. Beispiele für solche Acetylverbindungen bzw. Acetyldonatoren sind N, N, N', N'-Tetraacetylethylendiamin (nachfolgend als Tetraacetylethylendiamin bzw. TAED bezeichnet), Pentaacetylglucose (PAG) und Tetraacetylglycoluril (TAGU).

Die in-situ-Bildung von Peressigsäure wirkt sich günstig auf den mikrobiziden Effekt von Waschmitteln, die diese Acetylverbindungen und Perverbindungen enthalten und bei tiefen Temperaturen eingesetzt werden sollen, d. h. den sog. Tieftemperaturwaschmitteln aus. Diese Tatsache hat besondere Bedeutung für die Hygiene, insbesondere die Krankenhaushygiene. Für die Krankenhaushygiene ist es äußerst wichtig, Infektionsgut zu entkeimen, um die Über-

tragungswege von Infektionskrankheiten zu unterbrechen. Da jedoch im Hinblick auf das verwendete Fasermaterial nicht alle Wäsche und Kleidung gekocht bzw. bei hohen Temperaturen, d. h. bei Temperaturen oberhalb von 90 bis 95 °C, desinfiziert werden kann, sind derartige Zusätze zu Waschmitteln, die bei tiefen Temperaturen eingesetzt werden sollen, von Vorteil. Ein Beispiel für ein solches Waschmittel stellt beispielsweise das im Handel unter der Bezeichnung "Omo mit TAED-System" befindliche Produkt dar. Weitere Beispiele für solche Produkte stellen die beispielsweise in der GB-PS 15 57 568 beschriebenen dar oder solche, die in der DE-OS 28 52 285 beschrieben sind.

Diese bekannten Waschmittel weisen jedoch nicht die gewünschten Eigenschaften in vollem Umfang auf. So zeigen sie bei tieferen Temperaturen nur geringe mikrobizide Wirksamkeit bzw. Wirkungslücken in Gegenwart von Blut und anderen organischen Bestandteilen und/oder besitzen sie starke aggressive Eigenschaften.

Darstellung der Erfindung

Es besteht daher nach wie vor ein Bedarf nach Waschmitteln mit ausgezeichneten mikrobiziden Eigenschaften, die jedoch die Nachteile der bekannten Waschmittel nicht aufweisen und den Einsatz, d. h. das Waschen bei tiefen Temperaturen gestatten. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, Waschmittel, insbesondere für tiefe Temperaturen geeignete Waschmittel bereitzustellen, die die Nachteile der bekannten Waschmittel nicht aufweisen und bei tieferen Temperaturen besser mikrobizid wirksam sind als die bekannten Waschmittel und darüber hinaus gute Lagerstabilität besitzen und weder aggressiv noch korrosiv sind.

Darüber hinaus sollen diese Waschmittel so keimabtötend sein, daß diese im wesentlichen den gleichen "kaltsterilisierenden Effekt" wie Peressigsäure aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe erfindungsgemäß durch Verwendung von Gemischen aus Tetraacetylethyldiamin und bestimmten weiteren Acetyldonatoren gelöst werden kann.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Pentaacetylglucose als weiteren Acetyldonator enthalten.

Der erfindungsgemäße neben N, N, N', N'-Tetraacetylethyldiamin (Tetraacetylethyldiamin oder TAED) geeignete Acetyldonator Pentaacetylglucose (PAG) ist ebenso wie Tetraacetylethyldiamin eine bekannte handelsübliche Substanz. Erfindungsgemäß kann Tetraacetylethyldiamin mit Pentaacetylglucose im Gewichtsverhältnis von Tetraacetylethyldiamin zu Pentaacetylglucose im allgemeinen zwischen 0,5 bis 1,5 : 1,5 bis 0,5, vorzugsweise zwischen 0,75 bis 1,25 : 1,25 bis 0,75 vermischt werden und insbesondere beträgt das Gewichtsverhältnis von Tetraacetylethyldiamin zu Pentaacetylglucose 1 : 1.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß speziell durch das erfindungsgemäße Gemisch aus Tetraacetylethyldiamin und Pentaacetylglucose der mikrobizide Effekt von solche Gemische enthaltenden Waschmitteln bei tiefen Temperaturen in hohem Maße gesteigert werden kann, wobei insbesondere bei einem Gewichtsverhältnis von Tetraacetylethyldiamin zu Pentaacetylglucose von 1 : 1 überraschend ein Synergismus in der Wirksamkeit erzielt wird. Letzteres läßt sich anhand von qualitativen Suspensionsversuchen nachweisen.

Das Gemisch der Acetyldonatoren wird im erfindungsgemäßen Waschmittel im allgemeinen in einer Menge von 2 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 - 14 Gew.-%, insbesondere 6 - 12 Gew.-% und beispielsweise in einer Menge von 6 oder 10 Gew.-% angewandt.

Als Perverbindungen oder Sauerstoffdonatoren geeignet sind erfindungsgemäß allgemein Natrium- oder Kaliumperborat, -percarbonat, -persilikat, -perpyrophosphat, -caroat und/oder -percarbamid und/oder Magnesiummonoperoxyphthalat. Bevorzugt sind erfindungsgemäß die Natriumsalze der genannten Verbindungen, besonders Natriumperborat, -percarbonat, -caroat und/oder -percarbamid und/oder Magnesiummonoperoxyphthylat. Die Perverbindungen können einzeln oder in Form von Gemischen aus zwei oder mehreren Perverbindungen verwendet werden. Beispiele für geeignete Gemische sind solche aus Natriumperborat und Natriumpercarbonat, Natriumpercarbonat und Magnesiummonoperoxyphthylat sowie Natriumperborat und Magnesiummonoperoxyphthalat.

Bei dem Caroat handelt es sich üblicherweise um ein Tripelsalz aus Kaliumperoxymonosulfat, Kaliumhydrogensulfat und Kaliumsulfat (ca. 45 % KHSO_5 , ca. 25 % KHSO_4 und ca. 30 % K_2SO_4).

Magnesiummonoperoxyphthalat wird vorzugsweise in der handelsüblichen Form als Hexahydrat eingesetzt. Wird erfindungsgemäß das Magnesiummonoperoxyphthalat nicht allein als Perverbindung, sondern im Gemisch mit einer oder mehreren weiteren Perverbindung(en) angewandt, so betragen die Gewichtsverhältnisse von Magnesiummonoperoxyphthalat bzw. Magnesiummonoperoxyphthalat $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu der oder den weiteren Perverbindung(en) 1 : 1 bis 2,5 : 1, vorzugsweise 2 : 1, und wird bevorzugt Magnesiummonoperoxyphthalat bzw. Magnesiummonoperoxyphthalat $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Natriumperborat oder Natriumpercarbonat in den angegebenen Gewichtsverhältnissen eingesetzt.

Die Perverbindung kann in dem erfindungsgemäßen Waschmittel in einer Menge von 5 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 - 25 Gew.-% und insbesondere 10 - 20 Gew.-%, beispielsweise 15 oder 20 Gew.-% verwendet werden.

Erfindungsgemäß werden das Gemisch aus den Acetyldonatoren und die Perverbindungen im allgemeinen im Verhältnis von Gemisch aus Acetyldonatoren zu Perverbindungen von 1 : 0,5 bis 10, vorzugsweise von 1 : 1 bis 3 und insbesondere von 1 : 1,4 bis 2,1, beispielsweise von 1 : 1,5 oder von 1;2 angewandt.

Die erfindungsgemäßen Gemische aus dem Gemisch aus Tetraacetylethylendiamin und Pentaacetylglucose und Perverbindung(en) können den bekannten üblichen Waschmittelzusammensetzungen in den angegebenen Mengen zugesetzt werden, vorausgesetzt, daß die weiteren Bestandteile dieser Waschmittel mit diesen Gemischen verträglich sind und die Wirksamkeit der erfindungsgemäß verwendeten Gemische aus den Gemischen von TAED und PAG und Perverbindung(en) nicht nachteilig beeinflussen. Solche Waschmittel enthalten üblicherweise Tenside, Gerüststoffe und gegebenenfalls weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Beispiele für geeignete Tenside, die in den erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten sein können, sind vorzugsweise anionische und/oder nichtionische Tenside.

Geeignete anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate, Sulfate und Carboxylate, die im Molekül wenigstens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest und eine wasserlöslich machende anionische, kationische, amphotere bzw. zwitterionische oder nichtionische Gruppe aufweisen. Aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind vorzugsweise gradkettig und enthalten 10 - 22, insbesondere 12 - 18 Kohlenstoffatome, alkyларомatische Reste mit 8 - 16, vorzugsweise 9 - 12 Kohlenstoffatomen im linearen aliphatischen Rest.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate mit $C_9 - C_{15}$ -Alkylgruppen und die Alkansulfonate, die aus $C_{12}-C_{18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, in Betracht. Ein Beispiel für derartige Tenside ist Natriumdodecylbenzolsulfonat. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Ester von α -Sulfofettsäuren, z.B. die α -sulfonylierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Cocos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie die Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d.h. aus Fettalkoholen, wie z.B. Cocosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleyl-, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den $C_{10}-C_{20}$ -Oxoalkoholen und denjenigen sekundären Alkoholen dieser Kettenlänge.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 - 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole bzw. Alkylphenole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Als Carboxylate kommen Seifen, beispielsweise solche von Cocos- oder Talgfettsäuren und/oder von schaumdämpfend wirkenden, behensäurehaltigen Gemischen in Frage, ferner Ethercarbonsäuren, wie die Salze von Carboxymethyl- ($C_{10}-C_{18}$)-alkylethern. Ein Beispiel für solche Tenside ist Seifenpulver, d.h. eine gehärtete Talgseife mit

Anteilen an Natriumarachinat ($C_{12}H_{39}-COONa$) und Natriumbehenat ($C_{21}H_{43}COONa$).

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Insbesondere geeignet sind erfindungsgemäß Natriumdodecylbenzolsulfonat und/oder Seifenpulver.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete nichtionische Tenside sind die Anlagerungsprodukte von 2 bis 30, vorzugsweise 3 - 15, insbesondere 11 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 - 22 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Alkylphenole und Carbonsäuren. Dazu gehören die Anlagerungsprodukte von 8 - 30 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z.B. an Cocos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole der entsprechenden Kettenlänge oder an entsprechende sekundäre Alkohole sowie an Mono- oder Dialkyl- oder -alkenylphenole mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen in den Alkyl- bzw. Alkenylresten.

Beispiele für solche Verbindungen sind insbesondere die Umsetzungsprodukte von geradkettigen, gesättigten C_{14} - C_{22} -Fettalkoholen mit 11 Mol Ethylenoxid sowie die Umsetzungsprodukte von gesättigten linearen C_{16} - C_{18} -Fettalkoholen mit 15 - 30, insbesondere 25 Mol Ethylenoxid.

Neben diesen wasserlöslichen, nicht ionischen Tensiden sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykoether mit 2 - 7 Ethylenglykoetherresten im Molekül von Interesse, besonders, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nicht ionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Von besonderem praktischen Interesse sind wegen ihrer guten biologischen Abbaubar-

keit vor allem die Ethoxylierungsprodukte von primären aliphatischen Alkoholen und Alkenolen.

Typische Vertreter für die erfindungsgemäß verwendbaren nichtionischen Tenside mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 2 - 7 sind beispielsweise die Verbindungen Cocosfettalkohol-3-EO (EO = Ethylenoxid), Talgfettalkohol-5-EO, Oleyl-/Cetylalkohol-5-EO (Jodzahl 30 - 50), Talgfettalkohol-7-EO, synth.-C₁₂-C₁₆-Fettalkohol-6-EO, C₁₁-C₁₅-Oxoalkohol-3-EO, C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol-7-EO, i-C₁₅-C₁₇-Alkandiol-5-EO (i = innenständig); sek.-C₁₁-C₁₅-Alkohol-4-EO.

Beispielhafte Vertreter für die nichtionischen Tenside mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 8 bis 30, insbesondere 9 bis 15, sind die Verbindungen Cocosfettalkohol-12-EO, synth.-C₁₂/C₁₄-Fettalkohol-9-EO, Oleyl-/Cetylalkohol-10-EO, Talgfettalkohol-14-EO, C₁₁-C₁₅-Oxoalkohol-13-EO, C₁₅-C₁₈-Oxoalkohol-15-EO, i-C₁₅-C₁₇-Alkandiol-9-EO, C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol-11-EO, sek.-C₁₁-C₁₅-Alkohol-9-EO, geradkettiger gesättigter C₁₄-C₂₂-Fettalkohol-11-EO, geradkettiger, gesättigter C₁₆-C₁₈-Fettalkohol-25-EO.

Ferner sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykoethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylen-diamin-polypropylenglykol und an Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar, beispielsweise die Verbindungen N-Cocosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-aminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind die Umsetzungsprodukte von geradkettigen, gesättigten C_{14} - C_{22} -Fettalkoholen mit 11 Mol Ethylenoxid und die Umsetzungsprodukte von geradkettigen gesättigten C_{16} - C_{18} -Fettalkoholen mit 25 Mol Ethylenoxid.

Als Gerüststoffe können erfindungsgemäß alle üblichen anorganischen und organischen Detergenzgerüststoffe verwendet werden, die für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Gemischen geeignet sind. Geeignete Gerüststoffe sind wasserlösliche Salze von Phosphaten, Pyrophosphaten, Orthophosphaten, Polyphosphaten, Phosphonaten, Carbonaten, Polyhydroxysulfonaten, Polyacetaten, Carboxylaten, Polycarboxylaten und Succinaten sowie Zeolithe.

Eine andere bevorzugte Klasse von Gerüststoffen sind die phosphorfreien Gerüststoffe, wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumcitrat, Natriumoxydisuccinat, Natriummellitat, Natriumnitrilotriacetat, Natriumethyldiamintetraacetat und Gemische derselben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt als Gerüststoff ist das Natriumtripolyphosphat.

In den erfindungsgemäßen Waschmitteln können die Tenside und Gerüststoffe zusammen im allgemeinen in Mengen von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 60 Gew.-%, insbesondere 35 - 50 Gew.-% enthalten sein.

Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe können in den erfindungsgemäßen Waschmitteln alle üblicherweise in Waschmitteln verwendeten Zusatzstoffe verwendet werden, soweit sie mit den anderen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Waschmittel verträglich sind und deren Wirkung nicht beeinträchtigen. Beispiele für weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sind Korrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Füllstoffe, Komplexbildner, optische Auf-

heller, Enzyme, Parfüme, Schaumregulatoren, Farbstoffe, Neutralsalze, Antioxidantien, griffverbessernde Mittel sowie sonstige, in derartigen Waschmitteln gebräuchliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die erfindungsgemäßen Gemische können einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren enthalten.

Geeignete Korrosionsinhibitoren sind alle bekannten und üblichen, mit den weiteren Bestandteilen des Waschmittels verträglichen Korrosionsinhibitoren, wie z.B. solche für Eisen, verzinktes Eisen und Messing. Beispiele für geeignete Korrosionsinhibitoren sind Natrium- oder Kaliumbicarbonat, -carbonat, -hydrogenphosphat, -dihydrogenphosphat und -pyrophosphat sowie Gemische derselben und/oder Natriumdisilikat und/oder Magnesiumsilikat. Vorzugsweise verwendet werden in den erfindungsgemäßen Gemischen Natriumdisilikat und/oder Magnesiumsilikat.

Der Korrosionsinhibitor bzw. das Korrosionsinhibitorgemisch ist in den erfindungsgemäßen Waschmitteln im allgemeinen in Mengen von 3 - 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 11 Gew.-% und insbesondere von 6 - 10 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können auch Vergrauungsinhibitoren enthalten, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet. Beispiele sind die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren und/oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche saure Gruppen enthaltende Polyamide sowie Polyvinylpyrrolidon sind für diesen Zweck geeignet. Bevorzugt wird erfindungsgemäß carboxymethylierte Cellu-

lose, insbesondere in Form ihrer Natriumsalze eingesetzt. Weitere Beispiele für geeignete Celluloseether sind Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methyl-hydroxyethylcellulose, Methyl-hydroxypropylcellulose, Methyl-hydroxybutylcellulose und Methyl-carboxymethylcellulose, letztere in Form des Natriumsalzes.

In den erfindungsgemäßen Waschmitteln kann der Vergrauungsinhibitor oder Gemische derselben im allgemeinen in Mengen von 0,5 - 2 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,7 - 1,2 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 1 Gew.-% enthalten sein.

Als Füllstoffe können die erfindungsgemäßen Waschmittel solche enthalten, wie sie üblicherweise in Waschmitteln verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie mit den übrigen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Waschmittel verträglich sind. Solche Füllstoffe sind beispielsweise Sulfate und/oder Carbonate der Alkalimetalle, insbesondere von Natrium und Kalium, wie z. B. Natriumsulfat und Natriumcarbonat. Derartige Füllstoffe können in den erfindungsgemäßen Gemischen in Mengen von 8 - 40 Gew.-%, vorzugsweise 13 - 26 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 15 - 22 Gew.-% enthalten sein.

Zu den Komplexbildnern, die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein können, gehören alle Komplexbildner, wie sie üblicherweise in Waschmitteln verwendet werden und die mit den weiteren Bestandteilen der erfindungsgemäßen Mittel verträglich sind. Beispiele für solche Komplexbildner sind Ethylendiaminotetraessigsäure bzw. deren Homologen oder Aminoalkanpolyphosphonsäuren oder Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren, wie z.B. 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäuren sowie deren Homologen, wobei diese Verbindungen jeweils in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt werden. Erfindungs-

gemäß besonders bevorzugt ist Ethylendiaminotetraessigsäure-dinatrium.

In den erfindungsgemäßen Waschmitteln können diese Komplexbildner im allgemeinen in Mengen von 0,1 - 2 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 - 1 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 0,2 - 0,6 Gew.-% enthalten sein.

Als optische Aufheller können die erfindungsgemäßen Waschmittel alle üblicherweise in Waschmitteln verwendeten optischen Aufheller, die mit den weiteren Bestandteilen des Waschmittels verträglich sind, enthalten. Beispiele für solche Aufheller sind die Derivate der Diaminostilbensulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis (2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen oder solche, die eine Methoxyanilino-Gruppe tragen, wie beispielsweise Di-natrium-4,4'-bis-[4-(p-methoxyanilino)-6-morpholino-1,3,5-triazinyl-2-amino]-stilben-2,2'-disulfonat. Weiterhin kommen solche optischen Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfamoylgruppe z.B. die Methoxycarbonyl-, 2-Methoxyethoxycarbonyl-, die Acetyl-amino- oder die Vinylsulfonylgruppe tragen. Brauchbar sind ferner die substituierten Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diethylaminocumarin, 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyethyl-2-benzimidazolyl)-ethylen und 1-Ethyl-3-phenyl-7-diethylamino-carbostyryl sowie 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho [2,3-b] -thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-ethylen sowie Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryldiphenyls, z.B.

4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyl. Die erfindungsgemäßen Waschmittel können auch Gemische der vorstehend genannten Aufheller enthalten. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Gemische optische Aufheller in Form der Dervate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze, wobei insbesondere Di-natrium-4,4'-bis-[4-(p-methoxyanilino)-6-morpholino-1,3,5-triazinyl-(2)-amino]-stilben-2,2'-disulfonat verwendet wird.

In den erfindungsgemäßen Waschmitteln können die optischen Aufheller im allgemeinen in Mengen von 0,1 - 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 - 0,6 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 0,2 - 0,5 Gew.-% enthalten sein.

Zu den Enzymen, die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein können, gehören alle Enzyme, die üblicherweise in Waschmitteln enthalten sind und die mit den weiteren Bestandteilen der erfindungsgemäßen Waschmittel verträglich sind. Beispiele für geeignete Enzyme sind Proteasen, Amylasen und Lipasen, wobei proteolytische Enzyme insbesondere bevorzugt werden. Die Herstellung dieser Proteasen erfolgt durch extracelluläre Enzyymbildung von Mikroorganismen aus der Gattung *Bacillus subtilis* bzw. *Bacillus licheniformis* (vgl. Waschmittelchemie, Henkel & Cie., Hüthig Verlag, Heidelberg, 1976, Seiten 162 - 167).

Die erfindungsgemäßen Gemische können die Enzyme im allgemeinen in Mengen von 0,2 - 1,5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,3 - 1 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 0,3 - 0,5 Gew.-% enthalten.

Als Parfümöle für die erfindungsgemäßen Waschmittel sind alle üblicherweise für diesen Zweck verwendbaren Parfümöle geeignet, solange sie die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Waschmittel nicht nachteilig beeinflussen.

Beispiele für geeignete Parfüme sind Cleany (Dragoco), Citrone (Naarden).

Die Menge an in den erfindungsgemäßen Waschmitteln verwendbarem Parfümöl ist nicht kritisch. Im allgemeinen können 0,2 - 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 - 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,5 Gew.-% Parfümöl in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können gegebenenfalls auch Farbstoffe enthalten, wobei als solche alle üblichen für Waschmittel verwendbaren Farbstoffe geeignet sind, solange sie mit den weiteren Bestandteilen der erfindungsgemäßen Waschmittel verträglich sind. Beispiele für geeignete Farbstoffe sind Säurerot und Karmin.

Als Schauminhibitoren können in den erfindungsgemäßen Gemischen alle üblicherweise verwendeten, mit den üblichen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Waschmittel verträglichen Schauminhibitoren verwendet werden. Geeignete Schauminhibitoren sind z. B. Silikonentschäumer, mikrokristalline Wachse mit einem Schmelzpunkt im Bereich von etwa 35 °C bis 115 °C und einem Verseifungswert von weniger als 100, C₁₆ - C₂₂-Fettsäuren.

Gegebenenfalls können in den erfindungsgemäßen Waschmitteln auch Stabilisatoren für die Bleichmittel bzw. die optischen Aufheller enthalten sein. Als solche eignen sich alle üblicherweise für diesen Zweck verwendbaren Verbindungen, sofern sie mit den weiteren Bestandteilen des Waschmittels verträglich sind. Beispielsweise eignen sich Magnesiumsalze, insbesondere Magnesiumsilikat.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können im allgemeinen folgende Zusammensetzung aufweisen:

| | |
|--|----------------|
| a) Gemisch aus Tetraacetylethylendiamin und Pentaacetylglucose, vorzugsweise im Verhältnis 1 : 1 | 2 - 20 Gew.-% |
| b) eine oder mehrere Perverbindungen | 5 - 40 Gew.-% |
| c) Tenside und Gerüststoffe | 10 - 70 Gew.-% |
| d) ein oder mehrere Korrosionsinhibitoren | 3 - 15 Gew.-% |
| e) ein oder mehrere Füllstoffe | 8 - 40 Gew.-% |
| f) Vergraugungsinhibitoren | 0,5 - 2 Gew.-% |
| g) Komplexbildner | 0,1 - 2 Gew.-% |
| h) optische Aufheller | 0,1 - 1 Gew.-% |
| i) Enzyme, vorzugsweise proteolytische Enzyme | 0 - 1,5 Gew.-% |
| j) Parfüm | 0 - 2 Gew.-% |
| sowie ggf. Wasser als Rest. | |

Besonders geeignet sind Waschmittel der folgenden Zusammensetzung:

| | |
|---|------------------|
| a) Gemische aus Tetraacetylethylendiamin und Pentaacetylglucose, vorzugsweise im Verhältnis 1 : 1 | 4 - 14 Gew.-% |
| b) eine oder mehrere Perverbindungen | 8 - 25 Gew.-% |
| c) Tenside und Gerüststoffe | 20 - 60 Gew.-% |
| d) ein oder mehrer Korrosionsinhibitoren | 5 - 11 Gew.-% |
| e) ein oder mehrere Füllstoffe | 13 - 26 Gew.-% |
| f) Vergraugungsinhibitoren | 0,7 - 1,2 Gew.-% |
| g) Komplexbildner | 0,2 - 1 Gew.-% |
| h) optische Aufheller | 0,1 - 0,6 Gew.-% |

Die erfindungsgemäßen Waschmittel liegen im allgemeinen in fester Form, wie z. B. als Pulver oder als Granulat vor und werden bei Gebrauch entsprechend mit Wasser gemischt bzw. der Waschflotte zugesetzt. Geeignete Anwendungskonzentrationen hängen von dem jeweiligen Verwendungszweck ab. Geeigneterweise werden 0,25 - 2,5%, vorzugsweise 0,5 - 2 % und insbesondere 0,5 - 1 % angewandt.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel finden insbesondere Verwendung zum Waschen und gleichzeitigem Desinfizieren von Wäsche, insbesondere bei tiefen Temperaturen. Besondere Bedeutung kommt der Verwendung der erfindungsgemäßen Tieftemperaturwaschmittel zum Waschen von Wäsche, insbesondere solcher aus synthetischen Fasern, im Krankenhaus und medizinischen Bereich zu. Die erfindungsgemäßen Waschmittel wurden hinsichtlich ihrer desinfizierenden Wirkung gemäß den Richtlinien für die Prüfung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren (Stand vom 1.2.1984) der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM) untersucht und es wurde gefunden, daß die Waschmittel der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ausgezeichnete Mittel zum Waschen und Desinfizieren von Wäsche jeglichen Materials sind. Sie weisen neben ausgezeichneten reinigenden Eigenschaften sehr gute mikrobizide Wirksamkeit auf, d. h. sie sind sowohl ausgezeichnet bakteriostatisch, fungistatisch, bakterizid und fungizid als auch viruzid wirksam. Ferner wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Waschmittel nicht toxisch, nicht aggressiv und nicht korrosiv sind. Mit den erfindungsgemäßen Waschmitteln ist es möglich, die Waschmittel in geringerer Konzentration zu verwenden und die Wäsche bei tiefen Temperaturen geringeren Einwirkungszeiten auszusetzen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

- | | |
|--|----------------|
| i) Enzyme, vorzugsweise proteolytische Enzyme | 0 - 1 Gew.-% |
| j) Parfüm | 0 - 0,5 Gew.-% |
- sowie ggf. Wasser als Rest.

Insbesondere geeignet sind Waschmittel, die die folgende Zusammensetzung aufweisen:

- | | |
|--|------------------|
| a) Gemisch aus Tetraacetylethylendiamin und Pentaacetylglucose im Verhältnis 1 : 1 | 6 - 12 Gew.-% |
| b) eine oder mehrere Perverbindungen | 10 - 20 Gew.-% |
| c) Tenside und Gerüststoffe | 35 - 50 Gew.-% |
| d) ein oder mehrer Korrosionsinhibitoren | 6 - 10 Gew.-% |
| e) ein oder mehrere Füllstoffe | 15 - 22 Gew.-% |
| f) Vergrauungsinhibitoren | 1 Gew.-% |
| g) Komplexbildner | 0,2 - 0,6 Gew.-% |
| h) optische Aufheller | 0,2 - 0,5 Gew.-% |
| i) Enzyme, vorzugsweise proteolytische Enzyme | 0,5 Gew.-% |
| j) Parfüm | 0,5 Gew.-% |
- sowie ggf. Wasser als Rest.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Waschmittel kann in üblicher Weise erfolgen, z.B. können die erfindungsgemäßen Waschmittel durch einfaches Vermischen der Bestandteile in den angegebenen Mengen in einem Pulvermischer sowie gegebenenfalls anschließendes Granulieren hergestellt werden. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Waschmittel so herzustellen, daß man mehrere Komponenten zu s. g. Vorgemischen, vorzugsweise unter gleichzeitiger Granulierung, vermischt und dann diese Vorgemische miteinander oder mit weiteren Einzelbestandteilen vermischt. Eine weitere Variante besteht darin, daß man die Einzelbestandteile zu einem wäßrigen, pastenförmigen Ansatz vereinigt und anschließend diesen Ansatz der Sprühtrocknung unterwirft.

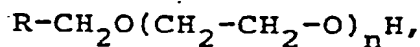
Beispiele 1-14

Unter Verwendung der in Tabelle I angegebenen Bestandteile wurden Waschmittel hergestellt.

Als optischer Aufheller wurde das von Ciba Geigy vertriebene Produkt "Tinopol" eingesetzt (Di-natrium-4,4'-bis- 4-(p-methoxyanilino)-6-morpho lino -1,3,5-triazinyl-(2)-amino -stilben-2-2'disulfonat).

Das Produkt Genopol T 110 ist ein Polyglycoletherprodukt, das durch Umsetzung von geradkettigen, gesättigten C_{14} - bis C_{42} -Fettalkoholen mit 11 Mol Ethylenoxid erhalten wurde.

Formel:



wobei n 11 ist.

Das Produkt ist wachsartig, nahezu weiß und von weicher Konsistenz. Es besitzt die folgenden physikalischen Kenndaten:

| | |
|-------------------------------------|---------|
| Löslichkeit in Wasser (10 g/l): | klar |
| Dichte bei 50°C g/cm ³ : | 0,98 |
| Brechungsindex bei 50°C: | 1,451 |
| Tropfpunkt [°C]: | ca. 40 |
| Trübungspunkt [°C] im Wasser: | 87 - 89 |
| Jodfarbzahl: | ca. 1 |

Als Parfüm wurde ein Produkt mit der Bezeichnung "Cleany" oder ein übliches Zitrone-Parfüm eingesetzt.

Sämtliche Waschmittel zeigten im Waschversuch ausgezeichnete Wasch- und Reinigungseigenschaften.

Das gemäß Beispiel 12 hergestellte Waschmittel, das ein von der Firma Röhm, Darmstadt für Waschmittel hergestelltes proteolytisches Enzym aufweist, wurde hinsichtlich seiner Eigenschaften dem qualitativen Suspensionsversuch unterworfen. Der qualitativen Suspensionsversuch wurde gem. den Richtlinien der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (Stand vom 1.2.1984) veröffentlicht in Hygiene + Medizin 9 (1984, Seiten 41-46), mhp-Verlag, Wiesbaden), durchgeführt. Es wurden die folgenden Testkeime verwendet:

E.coli (ATCC 11229)

Staph. aureaus (ATCC 6538)

Candida albicans (ATCC 10231)

Als Inaktivierungssubstanz wurde ein Gemisch aus:

3 % Tween 80

0,5 % Natriumthiosulfat

0,1 % Histidin

0,3 % Lecithin

verwendet.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich die synergistische Wirkung, die durch das erfindungsgemäß verwendete Gemisch aus TAED und PAG (Verhältnis 1 : 1) erzielt wird, im Gegensatz zu den Ergebnissen, die mit PAG und TAED allein erhalten werden.

Die bei den Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind aus den beiliegenden Figuren 1 - 3 ersichtlich.

Das gem. Beispiel 12 hergestellte Waschmittel wurde ferner dem nachfolgend beschriebenen Waschmitteltest im

Vergleich zur Peressigsäure unterworfen: Die Konzentration der zu untersuchenden Produkte betrug 5 g pro Liter (= 0,5 %).

Als Produkte wurden verwendet:

- a) Waschmittel gem. Beispiel 12
- b) Peressigsäure (3,5 %ig, d.h. 0,5 % der 3,5%igen Peressigsäure entspricht einer Anwendungskonzentration von 0,0175 % Peressigsäure)
- c) physiologische Kochsalzlösung als Vergleich.

Die angewandte Testtemperatur betrug 40°C und der Test wurde 15 Minuten und 30 Minuten durchgeführt. Das Testverfahren bestand darin, daß keimbeladene Stofffläppchen (einer Größe von 10 x 10 cm) in die Waschmittellösung eingelegt wurden.

Inaktivierungssubstanz:

- 3 % Tween 80
- 0,5 % Natriumthiosulfat
- 0,1 % Histidin,
- 0,3 % Lecithin.

Angewandte Testkeime:

- Staph. aureus (ATCC 6538)
- E. coli (ATCC 8739)
- Candida alb. (ATCC 10231)

Die bei der Untersuchung erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäße pulverförmige Tieftemperaturwaschmittel der Peressigsäure in der mikrobiziden Wirksamkeit gleichkommt. Peressigsäure ist jedoch für die erfindungsgemäßen Zwecke nicht einsetzbar, da sie flüssig ist, ätzend wirkt, zu den gefährlichen Arbeitsstoffen zählt, nur begrenzt stabil ist, sehr korrosiv ist und Probleme bei der Handhabung (Schutzhandschuhe, Augenschutzbrille usw.) ergibt.

Tabelle II

| | Tieftemp.-Waschm. gem. Beispiel 12 | | Peressigsäure | | phys. NaCl-Lösg. | | Kontrolle KBE/ml |
|---------------------------|---------------------------------------|------|---------------|------|-------------------|-------------------|---------------------|
| | 15' | 30' | 15' | 30' | 15' | 30' | |
| Staph.aureus ATCC 6538 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | $3,6 \times 10^7$ | $2,3 \times 10^8$ | $8,1 \times 10^9$ |
| E.coli ATCC 8739 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | $2,2 \times 10^7$ | $3,2 \times 10^8$ | $6,0 \times 10^9$ |
| Cand.alb. ATCC 10231 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | $3,5 \times 10^4$ | $3,9 \times 10^4$ | $2,3 \times 10^5$ |

Bei den Waschmitteln gemäß Beispiel 1-14 kann anstelle von Natriumtripolyphosphat auch ein Gerüststoff auf der Basis eines Zeoliths mit dem gleichen Ergebnis eingesetzt werden.

Desgleichen kann anstelle von Natriummetasilicat auch Natriumdisilicat eingesetzt werden. Schließlich kann anstelle von EDTA auch das 2 Na-Salz dieser Säure eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Waschmittel auf Basis von Tensiden, Gerüststoffen, Per-Verbindungen und N, N, N', N'-Tetraacetylethylendiamin als Acetyldonator sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich noch Pentaacetylglucose als weiteren Acetyldonator enthält.
2. Waschmittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß N, N, N', N'-Tetraacetylethylendiamin und Pentaacetylglucose zueinander im Verhältnis von 0,75 bis 1,25 : 1,25 bis 0,75, vorzugsweise etwa 1:1 vorliegen.
3. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch der Acetyldonatoren 2-20 Gew.-%, vorzugsweise 6-12 Gew.-% des Waschmittels ausmacht.
4. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Perverbindungen Natriumpercarbonat, Natriumcaroat, Natriumperborat, Natriumpercarbamid und/oder Magnesiummonoperoxyphthalat enthält.
5. Waschmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Gemisches der Acetyldonatoren zu den Perverbindungen 1:1 bis 3 beträgt.
6. Waschmittel an Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgende Zusammensetzung aufweist:
 - a) Gemisch aus Tetraacetylethylendiamin und Pentaacetylglucose, vorzugsweise im Verhältnis 1:1 2-20 Gew.-%
 - b) eine oder mehrere Perverbindungen 5-40 Gew.-%

- 25 -

- c) Tenside und Gerüststoffe 10-70 Gew.-%
 - d) ein oder mehrere Korrosionsinhibitoren 3-15 Gew.-%
 - e) ein oder mehrere Füllstoffe 8-40 Gew.-%
 - f) Vergrauungsinhibitoren 0,5-2 Gew.-%
 - g) Komplexbildner 0,1-2 Gew.-%
 - h) optische Aufheller 0,1-1 Gew.-%
 - i) Enzyme, vorzugsweise proteolytische Enzyme 0-1,5 Gew.-%
 - j) Parfüm 0-2 Gew.-%
- sowie ggf. Wasser als Rest.

7. Waschmittel nach Anspruch 6 gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:

- a) Gemisch aus Tetraacetylethylendiamin und Pentaacetylglucose, vorzugsweise im Verhältnis 1:1 4-14 Gew.-%
 - b) eine oder mehrere Perverbindungen 8-25 Gew.-%
 - c) Tenside und Gerüststoffe 20-60 Gew.-%
 - d) ein oder mehrere Korrosionsinhibitoren 5-11 Gew.-%
 - e) ein oder mehrere Füllstoffe 13-26 Gew.-%
 - f) Vergrauungsinhibitoren 0,7-1,2 Gew.-%
 - g) Komplexbildner 0,2-1 Gew.-%
 - h) optische Aufheller 0,1-0,6 Gew.-%
 - i) Enzyme, vorzugsweise proteolytische Enzyme 0-1 Gew.-%
 - j) Parfüm 0-0,5 Gew.-%
- sowie ggf. Wasser als Rest.

8. Waschmittel nach Anspruch 7 gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:

- a) Gemisch aus Tetraacetylethylendiamin und Pentaacetylglucose im Verhältnis 1:1 6-12 Gew.-%

- 26 -

- b) eine oder mehrere Perverbindungen 10-20 Gew.-%
 - c) Tenside und Gerüststoffe 35-50 Gew.-%
 - d) ein oder mehrere Korrosionsinhibitoren 6-10 Gew.-%
 - e) ein oder mehrere Füllstoffe 15-22 Gew.-%
 - f) Vergrauungsinhibitoren 1 Gew.-%
 - g) Komplexbilner 0,2-0,6 Gew.-%
 - i) Enzyme, vorzugsweise proteolytische Enzyme 0,5 Gew.-%
 - j) Parfüm 0,5 Gew.-%
- sowie ggf. Wasser als Rest.

9. Verwendung eines Gemisches von N, N, N', N'-Tetraacetylenhydridamin (TAED) und Pentaacetylglucose (PA) in einem Per-Verbindungen enthaltenden Waschmittel.
10. Ausführungsform nach Anspruch 9, daß TAED und PA in einem Gewichtsverhältnis von 0,75 bis 1,25 : 1,25 bis 0,75, vorzugsweise etwa 1:1 vorliegen.

1/3

Konzentration (%)

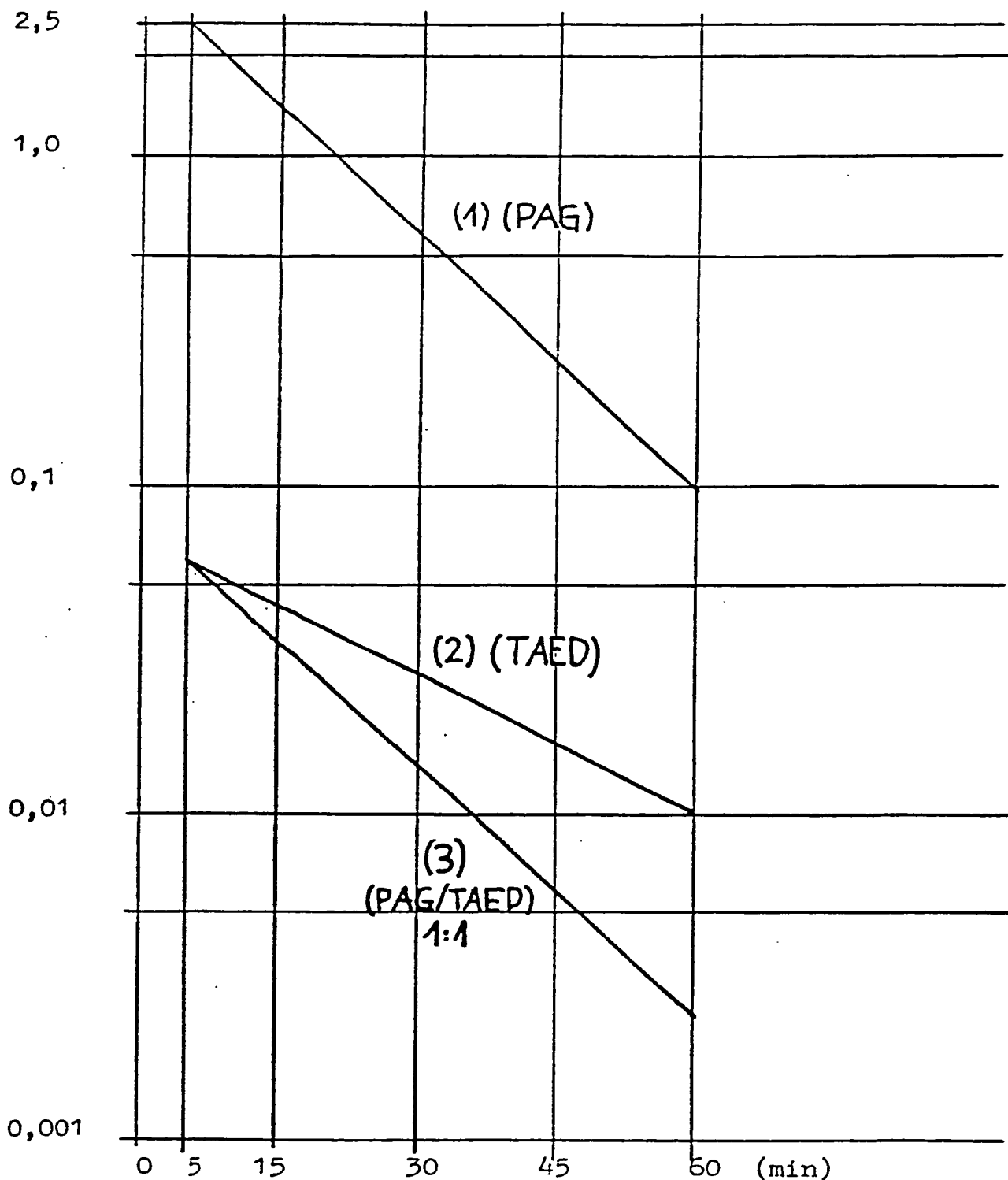


FIG.1: Abtötungskurven gegenüber E.coli (ATCC 11229)

Keimkonzentrationen (kbE/ml):

- | | |
|-----|-----------------|
| (1) | 8×10^8 |
| (2) | 8×10^8 |
| (3) | 8×10^8 |

7

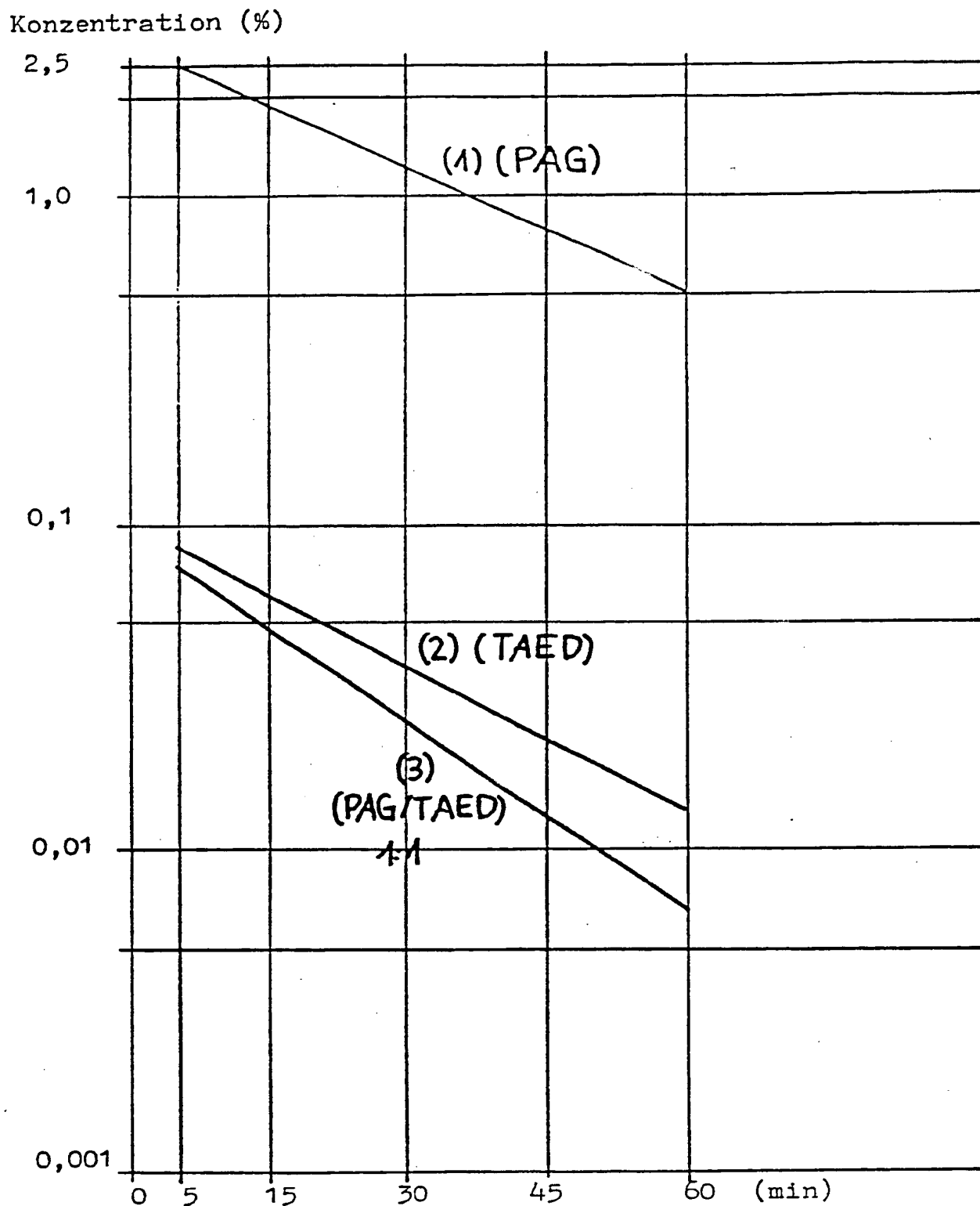


Fig. 2: Abtötungskurven gegenüber Staph. aureus (ATCC 6538)

Keimkonzentrationen (kbE/ml):

- | | |
|-----|-------------------|
| (1) | $2,4 \times 10^9$ |
| (2) | $2,4 \times 10^9$ |
| (3) | $4,3 \times 10^9$ |

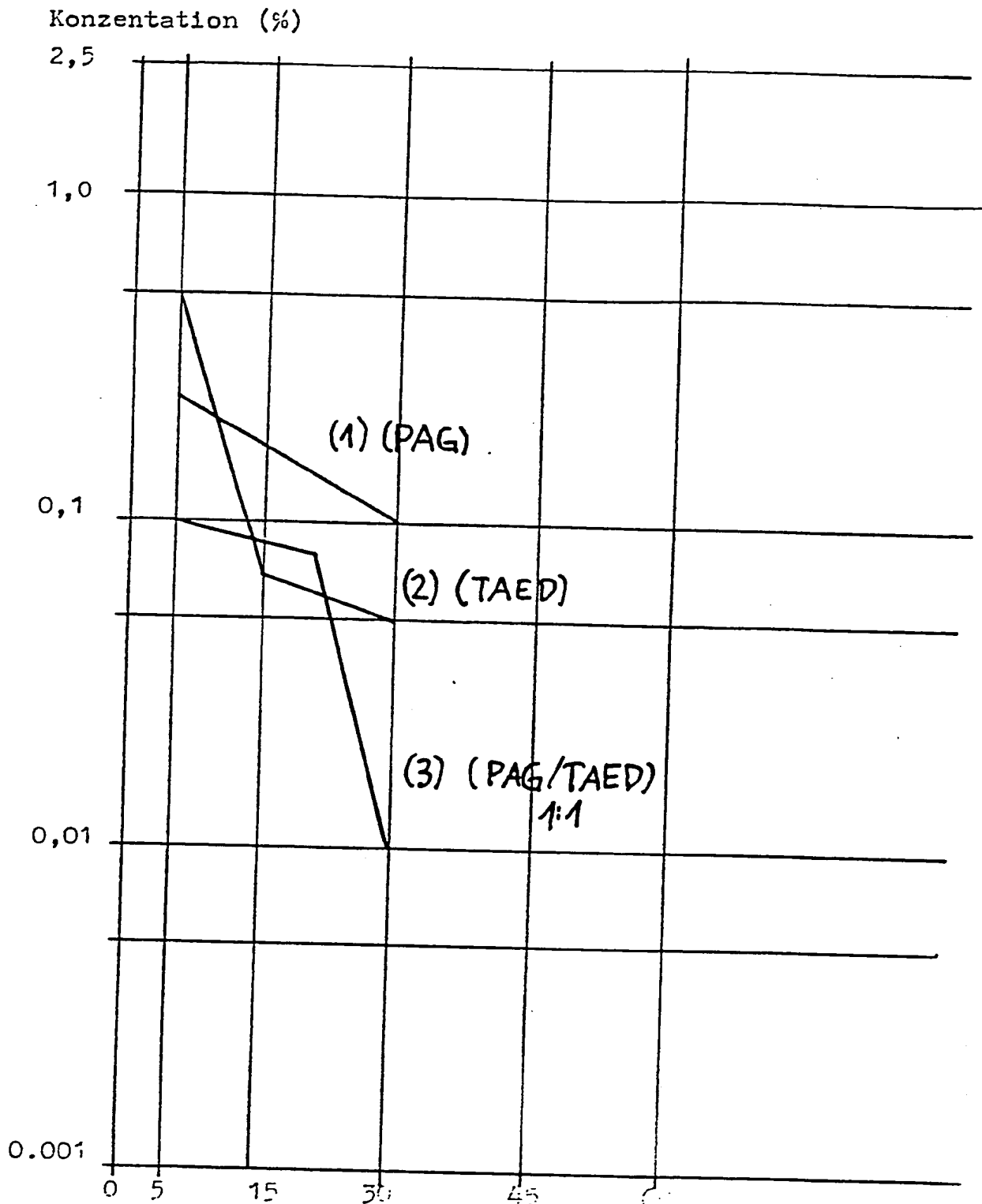


Fig. 3: Abtötungskurven gegenüber *Candida albicans* (ATCC 10231)

Keimkonzentrationen (kbE/ml):

- | | |
|-----|-----------------|
| (1) | 2×10^8 |
| (2) | 2×10^8 |
| (3) | 6×10^7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 87/00215

| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁴ : C 11 D 3/39 | | | | | | | | |
|--|--|-------------------------------------|--|--|-------------------------------------|---------------------------------|--|------|
| II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">Classification System</td> <td style="width: 50%; border: none;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">Int. Cl⁴: C 11 D</td> <td style="border: none;"></td> </tr> </table> <div style="text-align: center; padding-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div> | | | Classification System | Classification Symbols | Int. Cl ⁴ : C 11 D | | | |
| Classification System | Classification Symbols | | | | | | | |
| Int. Cl ⁴ : C 11 D | | | | | | | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category ⁹</th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">X</td> <td style="padding: 10px;"> EP, A, 0147191 (UNILEVER) 3 July 1985 see page 30, line 15 - page 32, line 10; claims 1-26 <div style="text-align: center;">-----</div> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">1-10</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category ⁹ | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ | X | EP, A, 0147191 (UNILEVER) 3 July 1985 see page 30, line 15 - page 32, line 10; claims 1-26 <div style="text-align: center;">-----</div> | 1-10 |
| Category ⁹ | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ | | | | | | |
| X | EP, A, 0147191 (UNILEVER) 3 July 1985 see page 30, line 15 - page 32, line 10; claims 1-26 <div style="text-align: center;">-----</div> | 1-10 | | | | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | | | | | | | |
| IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> Date of the Actual Completion of the International Search 18 August 1987 (18.08.87) </td> <td style="width: 50%; border: none;"> Date of Mailing of this International Search Report 16 September 1987 (16.09.87) </td> </tr> <tr> <td style="border: none;">International Searching Authority</td> <td style="border: none;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> </table> | | | Date of the Actual Completion of the International Search 18 August 1987 (18.08.87) | Date of Mailing of this International Search Report 16 September 1987 (16.09.87) | International Searching Authority | Signature of Authorized Officer | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search 18 August 1987 (18.08.87) | Date of Mailing of this International Search Report 16 September 1987 (16.09.87) | | | | | | | |
| International Searching Authority | Signature of Authorized Officer | | | | | | | |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE 87/00215 (SA 17127)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A- 0147191 | 03/07/85 | AU-A- 3688884 | 04/07/85 |
| | | GB-A,B 2151669 | 24/07/85 |
| | | JP-A- 60155298 | 15/08/85 |
| | | US-A- 4663068 | 05/05/87 |

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 87/00215

| I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 C 11 D 3/39 | | | | | | | | |
|---|---|----------------------------------|---|---|--|--|---|-------------|
| II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; margin-right: 50px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px; text-align: center;">C 11 D</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸ </div> | | | Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | Int. Cl. 4 | C 11 D | | |
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole | | | | | | | |
| Int. Cl. 4 | C 11 D | | | | | | | |
| III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">X</td> <td style="padding: 10px;"> EP, A, 0147191 (UNILEVER) 3. Juli 1985 siehe Seite 30, Zeile 15 - Seite 32, Zeile 10; Patentansprüche 1-26 <div style="text-align: center;">-----</div> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 10px;">1-10</td> </tr> </table> | | | Art* | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ | X | EP, A, 0147191 (UNILEVER) 3. Juli 1985 siehe Seite 30, Zeile 15 - Seite 32, Zeile 10; Patentansprüche 1-26 <div style="text-align: center;">-----</div> | 1-10 |
| Art* | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ | | | | | | |
| X | EP, A, 0147191 (UNILEVER) 3. Juli 1985 siehe Seite 30, Zeile 15 - Seite 32, Zeile 10; Patentansprüche 1-26 <div style="text-align: center;">-----</div> | 1-10 | | | | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div> | | | | | | | | |
| IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. August 1987 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: right; font-size: 1.2em;">16 SEP 1987</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="padding: 5px;"> Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;"> M. VAN MOL </div> </td> </tr> </table> | | | Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. August 1987 | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: right; font-size: 1.2em;">16 SEP 1987</div> | Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div> | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;"> M. VAN MOL </div> | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. August 1987 | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: right; font-size: 1.2em;">16 SEP 1987</div> | | | | | | | |
| Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center;">Europäisches Patentamt</div> | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: center;"> M. VAN MOL </div> | | | | | | | |

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 87/00215 (SA 17127)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 26/08/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| EP-A- 0147191 | 03/07/85 | AU-A- 3688884 | 04/07/85 |
| | | GB-A, B 2151669 | 24/07/85 |
| | | JP-A- 60155298 | 15/08/85 |
| | | US-A- 4663068 | 05/05/87 |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)